

Anläßlich von Versuchen über eine Trennungsmethode des Nickels und Kupfers, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, haben wir uns nun auch mit dem Nickeldimethylglyoxim beschäftigt und die Angaben Tschugaeffs über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung noch einmal geprüft. Die meisten Angaben dieses Forschers konnten wir auch bestätigen, nur seine Mitteilungen über das Verhalten von alkalischen Laugen und Ammoniak erwiesen sich bei der Nachprüfung nicht als zutreffend. Eine Lösung von Natronlauge löste nämlich im Gegensatz zu den Angaben Tschugaeffs das Nickeldimethylglyoxim leicht mit gelber Farbe, so daß bei Gegenwart von viel Laugen eine analytische Bestimmung des Nickels nicht in Frage kommen kann. Auch größere Mengen von Ammoniak beeinflussen die Vollständigkeit der Fällung in ungünstiger Weise, was bei der Ausführung von Analysen nach dieser Methode stets zu berücksichtigen ist. Lösend wirkt ferner auch Cyanakalium, ein Beweis dafür, daß die Komplexbildung des Nickelcyanions weit größer ist als die des in Wasser ja praktisch unlöslichen inneren Komplexsalzes Nickeldimethylglyoxim.

Gegen Kupfersalze verhält sich das Dimethylglyoxim etwas anders als gegen Nickelsalze. In schwach ammoniakalischer Lösung entsteht ein grüner Niederschlag, der aber in überschüssigem Ammoniak weit leichter als die Nickelverbindung löslich ist. Dieses Verhalten ließ es von vornherein höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß eine Trennung des Kupfers von Nickel sich in schwach ammoniakalischer Lösung werde ausführen lassen. In der Tat ergaben sich stets zu hohe Nickelwerte, da auch bei Gegenwart von Ammoniak in Mengen, die bei reinen Kupfersalzen berücksichtigt hätten, Kupfer mitgerissen wurde.

Weit brauchbarer erwies sich dagegen auch hier wieder einma' die Weinsäure. Versetzt man eine Lösung von Kupfer- und Nickel-salzen mit genügend Seignettesalz, um das vorhandene Kupfer in alkalischer Lösung zu halten, und fällt dann mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und Ammoniak in der üblichen Weise, so fällt das Nickel praktisch vollständig aus, während der weitaus größte Teil des Kupfers gelöst bleibt. Da der voluminöse Nickelniederschlag aber stets noch etwas mechanisch mitgerissenem Kupfer enthält, so wiederholt man zweckmäßig die Fällung, indem man den abfiltrierten Niederschlag auf dem Filter mit heißer verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach Zusatz von Seignettesalz und Dimethylglyoxim noch einmal mit Ammoniak im geringen Überschuß versetzt. Diese keineswegs sehr zeitraubende doppelte Fällung gestattet dann aber auch mit Sicherheit eine vollständige Trennung des Kupfers vom Nickel. Einer Abscheidung des Kupfers als Sulfid im Filtrat steht hiernach natürlich nichts im Wege.

Die bei den Trennungen verwendete reine  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ergab bei der elektrolytischen Einstellung in 10 ccm einen Gehalt von 0,0628 g Cu. In der reinen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung wurden durch Dimethylglyoxim 0,0581 g Ni in 10 ccm festgestellt. Die Trennungen ergaben folgende Resultate:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ccm	Ni Dimethylglyoxim g	Ni gefunden g	Ni berechnet g	$\text{CuSO}_4$ ccm	$\text{Cu}_2\text{S}$ gefunden g	Cu gefunden g	Cu berechnet g	Dimethylglyoxim g	Zusätze
10	0,2858	0,0580	0,0581	10		0,0628	0,7	1 g Weinsäure	
10	0,2848	0,0578	0,0581	10		0,0628	0,7	2 g Seignettesalz	
10	0,2864	0,0582	0,0581	10		0,0628	0,7	2 g Seignettesalz	
10	0,2830	0,0575	0,0581	30	0,2358	0,1883	0,1884	6 g Seignettesalz	

Bei der Kupfer-Nickeltrennung kann übrigens auch die Dimethylglyoxim- mit der Dicyandiamidinmethode<sup>3)</sup> zweckmäßig vereinigt werden; man fällt in einer Probe der zu analysierenden Lösung Cu + Ni zusammen mit Dicyandiamidin, bestimmt in einer zweiten den Gehalt an Nickel mittels Dimethylglyoxims und erhält den Kupferwert nach erfolgter Umrechnung durch Subtraktion. Bei dieser Analyse wurden die vorher angegebenen Cu- und Ni-Lösungen verwendet.

Angewendet: 10 ccm  $\text{CuSO}_4 + 10 \text{ ccm } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Erhalten: I. 0,2864 g Ni-Dimethylglyoxim,  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$   
= 0,2583 g Ni-Dicyandiamidin,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$   
= 0,0582 Ni  
II. 0,5220 g Cu- + Ni-Dicyandiamidin  
= 0,2583 g Ni-Dicyandiamidin  
0,2637 g Cu-Dicyandiamidin,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$   
= 0,0631 g Cu.

[A. 46.]

### Zuschriften an die Redaktion.

#### Zum Bericht von Fahrion über die Fettanalyse und Fettchemie im Kriegsjahr 1916.

In Nr. 37 dieser Zeitschrift (Angew. Chem. 30, I, 127 [1917]) findet sich ein Jahresbericht über die „Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahr 1916“ von Dr. W. Fahrion, der eine erhebliche Unrichtigkeit enthält. Es heißt dort wörtlich unter „Flüssige Fettsäuren“: „Anstatt die festen und flüssigen Fettsäuren gehärteter Öle nach Varrerapp zu trennen, kann man nach Normann und Hugel (Chem. Umschau 23, 131 [1916]) auch in der Weise verfahren, daß man die Fettsäuren aus 50—100 g Fett nacheinander aus 500, 200 und 10 ccm 90%igen Alkohols krystallisiert.“

Schon die weiteren Ausführungen des Referenten lassen erkennen, daß Normann und Hugel gar nicht beabsichtigten, die flüssigen von den festen Fettsäuren zu trennen, sondern daß sie eine fraktionierte Krystallisation der gemischten festen Fettsäuren vornahmen, um auf diese Weise deren Trennung zu erreichen. Fahrion nennt denn auch in seinem Referat nur Gemische aus: Stearinsäure - Palmitinsäure, Stearinsäure - Arachinsäure, Stearinsäure-Behensäure, Arachinsäure-Behensäure. Ein Blick in die in der „Chemischen Umschau“ an der genannten Stelle veröffentlichten Arbeit zeigt in der Tat, daß von Normann und Hugel nur die Trennung von Gemischen fester Fettsäuren beabsichtigt war.

Dr. C. Niegemann.

Herr Dr. Niegemann ist im Irrtum. Es scheint ihm unbekannt zu sein, daß die flüssigen Fettsäuren in Alkohol viel leichter löslich sind als die festen und daß sie vor allen Dingen beim Abkühlen der alkoholischen Lösung nicht auskrystallisieren, so daß sie sich tatsächlich durch öfteres Umlösen aus Alkohol von den festen Fettsäuren trennen lassen. So hat Mulder schon vor 50 Jahren die festen Fettsäuren des Leinöls isoliert, wie Herr Dr. Niegemann in dessen Buche nachlesen kann. Für gehärtete Fette empfiehlt sich die Methode aus dem Grunde ganz besonders, weil durch die Härtung die Menge der flüssigen Fettsäuren stark reduziert wurde. Wenn Herr Dr. Niegemann den „einen Blick“, den er in die Arbeit von Normann und Hugel geworfen hat, etwas mehr in die Mitte geleitet hätte, so hätte er folgende Stelle gefunden: „Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalzmethode, welche bei der Anwendung größerer Fettmengen unbehaglich ist, kann man umgehen wie folgt:“ und dann wird eben die oben erwähnte Alkoholmethode beschrieben. Natürlich kann diese Methode dann weiterhin auch zur Trennung der festen Fettsäuren untersucht dienen, weil deren Löslichkeit in Alkohol mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Feuerbach-Stuttgart, 18./5. 1917.

Dr. W. Fahrion.

<sup>3)</sup> H. Grossmann und B. Schück, Angew. Chem. 20, 1642 [1904].